

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年12月26日

RECD 14 MAR 2003

出願番号
Application Number:

特願2002-377516

PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-377516]

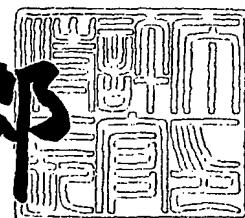
出願人
Applicant(s):

東洋紡績株式会社

2003年 2月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3010656

【書類名】 特許願
【整理番号】 CN02-1035
【提出日】 平成14年12月26日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L067/04
B29C055/02

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

【氏名】 河原 恵造

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

【氏名】 吉田 成人

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

【氏名】 堤 正幸

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

【氏名】 佐倉 大介

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

【氏名】 永良 哲庸

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

【氏名】 秋友 由子

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

【氏名】 高橋 則子

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畠344番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内

【氏名】 小田 尚伸

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畠344番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内

【氏名】 今井 一元

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】

引き裂きエネルギーが0.2~5 g f · mm / μ m、かつ引張り衝撃強度が0.5 j / mm²以上であることを特徴とする易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルム。

【請求項2】

脂肪族ポリエステル系延伸フィルムの主成分が乳酸系ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルム。

【請求項3】

脂肪族ポリエステル系延伸フィルムに活性線を照射することにより製造することを特徴とする請求項1および2に記載の易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【本発明の属する技術分野】

本発明は、易引き裂き性に優れ、かつ引張り衝撃性が優れているという二律背反の両特性を兼ね揃えたセロファンフィルムの特長を有し、さらにセロファンフィルムの欠点である耐温性が改善された易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から、易引き裂き性の優れたフィルムとしてセロファンフィルムが知られている。特に、セロファンフィルムは易引き裂き性とは二律背反の特性である引き裂き衝撃性にも優れているという特長を有しており、更に透明性やひねり固定性等の特性が良好であるため、食品や医薬品の包装材料、粘着テープ用素材等に広く用いられている。しかし、一方ではセロハンフィルムは吸湿性が高く、フィ

ルムの特性が季節により変動し一定の品質のものを常に供給することが困難である。また、セロハンフィルムは、その製造工程において硫酸、二硫化炭素といった毒性の高い物質を多量に使用するため、これらの流出時には、重大な環境汚染問題となる恐れがある。

【0003】

一方、ポリエチレンテレフタレートフィルムを基材とした包装用袋や粘着テープは、フィルムの強靭性、耐熱性、耐水性、透明性は優れているが、一方で、包装用袋としては開封時に口が引き裂きにくい欠点やひねり固定性が劣るためにひねり包装用に用いることができないという欠点、粘着テープとしては手やディスペンサーで切りにくい等の欠点があった。

【0004】

上記欠点を解決する方法として、一軸方向に配向させたポリエステルフィルム（特公昭55-8551号公報）やジエチレングリコール成分などを共重合させたフィルム（特公昭56-50692号公報）や低分子量のポリエステル樹脂を用いたフィルム（特公昭55-20514号公報）などが提案されている。

【0005】

しかしながら、上記従来技術において、一軸方向に配向させる方法は、配向方向へは直線的に容易に切れるが、配向方向以外には切れにくい。また、ジエチレングリコール成分などを多量に共重合させる方法は、共重合によりポリエチレンテレフタレート本来の強靭性や耐熱性が失われるという欠点があった。又、低分子量のポリエステル樹脂を用いる方法では、延伸工程での破断のトラブルが発生しやすくなり、実用的ではなかった。

【0006】

これに対し特開平5-104618号公報では、ポリエステルフィルムを融点の異なるポリエステル樹脂からなる多層構成とし、製造工程において熱処理温度を制御することにより、耐熱性、保香性、耐水性、強靭性といった特性を維持しつつ、引き裂き性とひねり固定性が良好なフィルムを得ている。又、延伸工程における破断トラブルも軽減させている。

【0007】

一方、手切れ性、すなわち引き裂き性に優れており、さらに前記したセロファンフィルムの有している耐湿性等の欠点が改善されたシンジオタクチック構造を有したポリスチレン系重合体よりなるフィルムが注目され、例えば特開平5-3809号公報、特開2000-25835号公報および特開2002-240209号公報等において、該シンジオタクチック構造を有したポリスチレン系重合体よりなるフィルムを用いた各種の包装袋が提案されている。

【0008】

確かに前記した公知の方法で得られたフィルムは、セロファンフィルムの有する特徴の一つである易引き裂き性は改善されており実用に給せられるレベルのものもあるが、もう一つの特徴である引張り衝撃強度は改善されておらず、耐衝撃性を要求される分野への展開はできなかった。

【0009】

【特許文献1】

特公昭55-8551号公報

【特許文献2】

特公昭56-50692号公報

【特許文献3】

特公昭55-20514号公報

【特許文献4】

特開平5-104618号公報

【特許文献5】

特開平5-33809号公報

【特許文献6】

特開2000-25835号公報

【特許文献7】

特開2002-240209号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記した従来技術の課題を解決し、易引き裂き性に優れ、かつ引張

り衝撃性が優れているという二律背反の両特性を兼ね備えたセロファンフィルムの特長を有し、さらにセロファンフィルムの欠点である耐温性等が改善された易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルムを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルムは引き裂きエネルギーが0.2~5 gf·mm/ μ mで、かつ引張り衝撃強度が0.5 j/mm²以上であることを特徴としている。また、本発明の易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルムは、脂肪族ポリエステル系延伸フィルムに活性線を照射することにより製造されることを特徴としている。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルムを得るための原料樹脂としては、例えば、ポリブチレンサクシネット、ポリヒドロキシブチレート、ポリ乳酸等の脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオール又は脂肪族のヒドロキシカルボン酸や脂肪族のラクチドから得られる脂肪族ポリエステル樹脂が挙げられる。これらの脂肪族ポリエステル樹脂は、共重合することも可能である。又、これらの樹脂に相溶性の樹脂又は非相溶性の樹脂を混合することも可能である。特に乳酸系ポリエステル樹脂を主成分とするフィルムが、本発明の特性を満足するフィルムが得られ易く、また、耐熱性、保香性、透明性、強靭性、成形加工性に優れているので好ましい。乳酸系ポリエステル樹脂としては、L-乳酸重合体、D-乳酸重合体、またはそのブレンド体、その共重合体、更にそれらとポリヒドロキシブチレート等との共重合体、その他の樹脂との混合体を挙げることができる

【0013】

前記の脂肪族ポリエステル樹脂の分子量は、例えば、乳酸系ポリエステル樹脂の場合は、重量平均分子量で、1万以上50万以下が好ましく、特に好ましくは3万以上30万以下である。重量平均分子量が1万未満の場合、安定した押出しやキャスティングを行うことが困難となりやすく、逆に50万を越えると、押出し機内での圧力上昇のために溶融押出しが困難となりやすい。

【0014】

尚、本発明の脂肪族ポリエステル系延伸フィルムには、本発明の効果を阻害しない範囲で、公知の各種添加材、例えば滑剤、顔料、熱安定化剤、酸化防止剤、帶電防止剤、耐衝撃性改良剤等が添加されていてもよい。

【0015】

本発明の易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルムは、例えば、請求項3に記載のごとく、脂肪族ポリエステル系フィルムに活性線を照射することにより製造される。脂肪族ポリエステル系延伸フィルムの製造法は限定なく任意であるが、脂肪族ポリエステル樹脂を押出機等で融点以上の温度で溶融し、ダイス出口から押し出して未延伸フィルムを得る。該未延伸フィルムは、更に一軸延伸または二軸延伸を行い、熱固定処理する方がフィルムの透明性、耐熱性、保香性、強靭性等の点で好ましい。

【0016】

本発明の脂肪族ポリエステル系延伸フィルムは、単層フィルムでも積層フィルムでもよく、積層フィルムである場合は、例えば、複数の押出機で融点以上の温度で別々に溶融し、ダイス出口から押し出して成形した未延伸フィルム同士を加温状態でラミネートする方法、又、一方の未延伸フィルムの表面に、他方の溶融フィルムを溶融ラミネートする方法、共押し出し法により、フィードブロック内やダイス内で樹脂を溶融状態で積層させダイス出口より押し出して冷却固化する方法等で未延伸フィルムを得ることができる。ダイスはフラットダイ、環状ダイのいずれでも構わない。

【0017】

得られた単層または複層の未延伸のフィルムは、脂肪族ポリエステル樹脂の融点以下の温度で一軸延伸または二軸延伸を行う。例えば、乳酸系ポリエステル樹脂の場合は、40℃～170℃で延伸する。延伸倍率は、一軸延伸の場合は少なうとも1.5倍以上、好ましくは3～5倍であり、二軸延伸の場合は面積倍率で10倍以上、好ましくは16倍以上である。延伸倍率が低いと、延伸フィルムの引裂き性や厚みの斑が悪化する。延伸倍率が高すぎると、引裂きの方向性が強くなる点、生産中の破断が多くなり生産性が悪化する点で問題となる。又、二軸延

伸する場合は、逐次延伸法、同時延伸法のいずれでも構わない。延伸方法もロール延伸法、テンター延伸法、インフレーション法いずれでも構わない。

【0018】

本発明の脂肪族ポリエステル系延伸フィルムは、延伸した後、更に熱処理を行なうことで易引き裂き性を付与することが好ましい。熱処理温度は、例えば、脂肪族ポリエステル樹脂の融点より0～50℃低い温度で行う。例えば、乳酸系ポリエステル樹脂の場合は130℃～170℃で熱処理するのが好適である。熱処理温度が低すぎると分子配向を崩すことができず、良好な引き裂き性のフィルムを得ることができない。熱処理温度が融点以上では、フィルムに穴空きが生じ、破断が多発して製膜が困難となる。また、熱固定処理の後、熱弛緩処理を行なうと熱寸法安定性が改善されるので好ましい。

適切な延伸条件や熱処理条件、積層厚み構成の選択によって、易引き裂き性やひねり固定性を改善できる。該方法を取り入れることも何ら制限を受けない

【0019】

また、本発明の脂肪族ポリエステル系延伸フィルムは、製膜工程において公知のコーティング方法によって接着性や印刷性等を改良するために表面加工してもよい。また、脂肪族ポリエステルフィルムの表面の濡れ性、接着性を向上させるためにコロナ処理、プラズマ処理、火炎処理等の表面加工を施しても構わない。

【0020】

また、本発明の脂肪族ポリエステル系延伸フィルムは、包装用素材として、ドライラミネート、押し出しラミネート等の公知の方法を用いてヒートシール性を有する樹脂層を積層させ、ヒートシール性を付与することができる。この場合、生分解性の観点からは、各種生分解性樹脂層を積層させることが好ましい。

【0021】

本発明の易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルムは引き裂きエネルギーが0.2～5gf·mm/μmで、かつ引張り衝撃強度が0.5j/mm²以上である必要がある。引き裂きエネルギーが0.2～4gf·mm/μmが好ましく、引張り衝撃強度は0.55j/mm²以上が好ましい。引き裂き性エネルギーはフィルムの引き裂き性の尺度であり、引っ張り衝撃強度はフィルムに衝撃

を加えた時のフィルムの強度である。引き裂きエネルギーが $0.2 \text{ g f} \cdot \text{mm}/\mu\text{m}$ 未満ではエネルギーが低すぎ、弱い力でフィルムが裂けるので好ましくない。逆に、 $5 \text{ g f} \cdot \text{mm}/\mu\text{m}$ を越えた場合は引き裂きエネルギーが高すぎ引き裂き性が低下し、例えば手切れ性等が悪化するので好ましくない。一方、引張り衝撃強度が $0.5 \text{ j}/\text{mm}^2$ 未満では引張り衝撃強度が不足し弱い衝撃によりフィルムが破れるので好ましくない。従って、前記した特性を満たすことで、セロファンフィルムが有している手切れ性が良く、かつ耐衝撃性に優れるという二律背反の特性が付与でき、例えば包装体用等の分野において好適に使用される。

【0022】

本発明においては、引張り衝撃強度を前記範囲にする方法は限定なく任意であるが、前記した脂肪族ポリエステル系重合体に、ポリエステル系のエラストマーや柔軟性の脂肪族ポリエステル重合体等の柔軟性ポリエステル系重合体を脂肪族ポリエステル系重合体100重量部に対して3~30重量部配合し、かつ前記したフィルムの製造における延伸倍率を低目に設定することが好ましい実施態様である。なお、前記した改質用の柔軟性ポリエステル系重合体としては、脂肪族系ポリエステル重合体を用いるのが、生物分解性の点より好ましい実施態様である。

【0023】

本発明の上記した特性を有した易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルムは、例えば請求項3に記載のごとく、前記した方法により得られた脂肪族ポリエステル系フィルムに活性線を照射することにより製造される。該活性線処理により引き裂きエネルギーを前記した範囲にことができる。該活性線の種類は脂肪族ポリエステルの構造を化学変性可能なエネルギーを有したものであれば限定なく任意である。例えば紫外線、電子線、 γ 線、X線等が例示される。紫外線源としては、脂肪族ポリエステルフィルムが有する吸収波長領域に発光波長を有するものが好ましく、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ジルコニウムランプ、カーボンアーク灯、殺菌灯等、人工の光源を挙げる事ができるが、これらに限定されない。尚、太陽光等の自然光はその照度が小さいため、実際的ではない。

【0024】

上記した活性線による照射処理の方法としては、フィルム製膜時のインライン処理でも、フィルム製膜後のバッチ処理でもよく、その方法は限定されない。

【0025】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。実施例中で示される特性は、以下の方法で測定・評価したものである。

【0026】

(1) 引き裂きエネルギー

フィルムの長手方向とサンプルの長軸方向が一致するように $100\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ サイズの試料を切り出した。該試料の短軸側の中心部に端部より長軸方向に平行に 50 mm の長さノッチを入れ、このノッチの終点にノッチを中心として直径 4 mm の穴をパンチで開けた。該試料の形状を図1に示す。該試料を用いて、JIS-K7128のトラウザー法に準じ引き裂き試験を行った。得られた S-S 曲線より、最大強度 (g_f) および最大強度を示した伸び (mm) を求め、両者の積をフィルム厚み (μm) で除した値を引き裂きエネルギーとした。該測定により得られる S-S 曲線の模式図を図2に示す。測定は7回行い、最大値と最小値を除外した5個の測定値の平均値で表示した。

引き裂き試験は以下の条件で行った。

測定装置：島津製作所社製オートグラフ AG5000A

引張り速度： $200\text{ mm}/\text{分}$

チャート速度： $200\text{ mm}/\text{分}$

【0027】

(2) 引張り衝撃強度

フィルムの縦方向に 100 mm 、横方向に 10 mm の大きさになるように切り出して測定用サンプルを作製した。東洋精機製作所製UNIVERSAL IMPACT TESTERを用い、次の方法により測定した。測定サンプルの一方をクロスヘッド、他方をハンマーに取り付け、空振りした際のフルスケールを

1.0 kgf とし、持ち上げ角度 13'5 (度) からアームを振り落とし、指針が停止した位置の角度を読み取った。この角度と下記の式より、引張り衝撃強度 (K) を算出した。各サンプルにつき 8 回測定し、最低値と最高値を削除し残った 6 回の測定値の平均値を用いた。

$$K = E \times 9.807 \times 10^{-2} / (T \times W)$$

K ; 引張り衝撃強度 (J/mm²)

$$E = 0.7071 \times WR + WR \cos \beta$$

T ; サンプル厚み (mm)

W ; サンプル幅 (mm)

E ; 仕事量 (kgf × cm)

WR ; 5.8579 (kgf × cm)

β ; 測定角度(度)

【0028】

(実施例1)

融点が 175°C、重量平均分子量 17 万の L-乳酸系共重合体 100 重量部に対してコハク酸/ブタンジオール/ポリカプロラクトンよりなる柔軟性共重合ポリエステルを 15 重量部の割合で配合した配合物を、2 軸押出し機（スクリューダイ径 = 35 φ、L/D = 45：東芝機械製 TEM）で溶融し、T ダイより 200°C で押出し、未延伸フィルムを得た。

【0029】

該未延伸フィルムをまずロール延伸機で縦方向に 75°C で 3.0 倍、次いでテンダー延伸機で横方向に 85°C で 5.0 倍延伸した後、155°C で熱固定処理を行い、降温過程で 3% の弛緩処理を行ない 25 μm のフィルムを得た。尚、本フィルム製膜中は、破断等のトラブルはなく、生産性は良好であった。

【0030】

該フィルムを、殺菌灯（東芝製殺菌ランプ GL 20-A）を露光器（JEA2 SS：日本電子精機製）に装着した紫外線照射処理器で、3 分間紫外線照射処理をすることにより実施例 1 の易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルムを得た。得られたフィルムの特性を表 1 に示した。

【0031】

(実施例2)

実施例1の方法において、L-乳酸系共重合体100重量部に対してコハク酸/ブタンジオール/ポリカプロラクトンよりなる柔軟性共重合ポリエステルを10重量部の割合で配合した以外は、実施例1と同様の方法により実施例2の易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表1に示した。

【0032】

(実施例3～4)

実施例1の方法において、紫外線照射時間をそれぞれ10分間および20分間とする以外は、実施例1と同様の方法により実施例3～4の易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表1に示した。

【0033】

(実施例5～6)

実施例1の方法において、実施例1と同様の方法で得た脂肪族ポリエステル系延伸フィルムを紫外線照射することなく、該フィルムを電子線照射装置に導入し200KVでそれぞれ15および20Mradの電子線を照射することにより、実施例5および6の易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表1に示した。

【0034】

(比較例1)

実施例1の方法において、コハク酸/ブタンジオール/ポリカプロラクトンよりなる柔軟性共重合ポリエステルの配合を止める以外は、実施例1と同様の方法により比較例1の脂肪族ポリエステル系延伸フィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表1に示した。

【0035】

(比較例2)

実施例1の方法において、紫外線照射処理を取り止める以外は、実施例1と同

様の方法で比較例2の脂肪族ポリエステル系延伸フィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表1に示した。

【0036】

【表1】

	エラストマー 配合量 (重量部)	活性線の 種類 照射量	引き裂き エネルギー (gf・mm/ μ m)	引き裂き 衝撃強度 (j/mm ²)
実施例1	1.5	紫外線 3分	2.5	1.2
実施例2	1.0	紫外線 3分	2.0	0.9
実施例3	1.5	紫外線 10分	2.0	1.1
実施例4	1.5	紫外線 20分	1.5	1.0
実施例5	1.5	電子線 15Mrad	2.5	1.3
実施例6	1.5	電子線 20Mrad	2.0	1.2
比較例1	0	紫外線 3分	2.0	0.3
比較例2	1.5	照射なし	7.0	1.8

【0037】

【発明の効果】

以上のとおり、本発明は特許請求項の範囲に記載のとおりの構成を採用することにより、易引き裂き性に優れ、かつ引き裂き衝撃性が優れているという二律背反の両特性を兼ね備えたセロファンフィルムの特長を有し、さらにセロファンフィルムの欠点である耐湿性等が改善された易引き裂き性脂肪族ポリエステル系延伸フィルムが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

引き裂きエネルギー測定用試料の形状を示す模式図である。

【図2】

引き裂きエネルギー得られたS-S曲線と最大強度および最大強度を示した伸

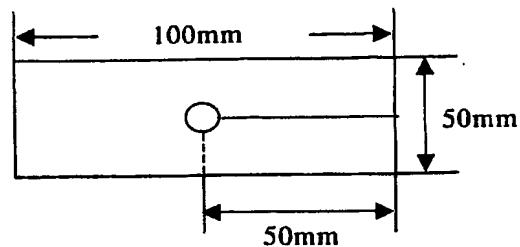
特2002-377516

びを示す模式図である。

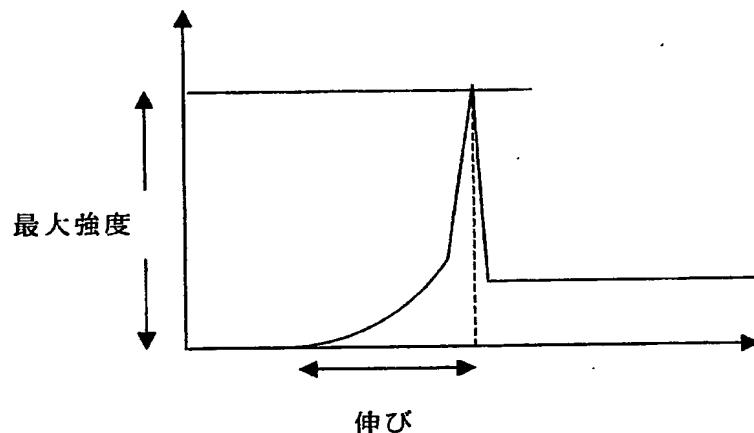
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、易引き裂き性に優れ、かつ引っ張り衝撃性が優れているという二律背反の両特性を兼ね備えたセロファンフィルムの特長を有し、さらにセロファンフィルムの欠点である耐湿性等が改善された易引き裂き性脂肪族ポリエスチル系延伸フィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の易引き裂き性脂肪族ポリエスチル系延伸フィルムは、脂肪族ポリエスチル系重合体からなる延伸フィルムにおいて、引き裂きエネルギーが $0.2 \sim 5 \text{ g f} \cdot \text{mm} / \mu\text{m}$ で、かつ引張り衝撃強度が $0.5 \text{ j} / \text{mm}^2$ 以上であることを特徴としている。また、該易引き裂き性脂肪族ポリエスチル系延伸フィルムは、脂肪族ポリエスチル系フィルムに活性線を照射することにより製造されることを特徴としている。

【選択図】 図 2

出願人履歴情報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名 東洋紡績株式会社